

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002330

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 011 230.4
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 May 2005 (27.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 011 230.4

Anmeldetag: 04. März 2004

Anmelder/Inhaber: Papierfabrik August Koehler AG,
77704 Oberkirch/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers

IPC: B 41 M, B 05 D, C 09 D

Bemerkung: Die vollständige Seite 6 der Beschreibung ist
am 08. März 2004 eingegangen.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. April 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Faust

5

Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers mit einem Trägersubstrat, einer Pigmentzwischenschicht, einer Thermoreaktionsschicht und gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Zwischenschichten und/oder Oberschichten, wobei die Pigmentzwischenschicht mit einer Pigmente, Bindemittel und gegebenenfalls weitere Auftragsadditive enthaltenden wässrigen Auftrags-suspension mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet wird.

15

Ein Verfahren der oben beschriebenen Art ergibt sich aus der DE 101 96 052 T1. Auch dieses Verfahren wendet das Curtain-Coating-Verfahren zur Ausbildung verschiedener Schichten an, insbesondere der angesprochenen Pigmentzwischenschicht. Die bekannte Lehre soll andere übliche Beschichtungsverfahren mit den damit verbundenen Nachteilen ersetzen. Bei diesen üblichen Verfahren handelt es sich um das Luftmesser-, das Rakel-, das Stab- und das Umkehrwalzen-Beschichtungsverfahren. Die hiermit hergestellten Erzeugnisse sollen Probleme aufwerfen, insbesondere soll die Qualität der Überzugsschichten zu schlecht sein und die Oberschicht feine Löcher aufweisen. Die feinen Löcher führen zu einer unerwünschten Inhomogenität, was zu einer fehlerhaften Bildwiedergabe bei der Anwendung führt. Diese Verfahren lassen auch keine hohen Betriebsgeschwindigkeiten zu und zeigen demzufolge nicht die wünschenswerte Produktivität. Es wird in der DE 101 96 052 T1 als bekannt unterstellt, dass mit dem Curtain-Coating-Verfahren qualitativ hochwertige Überzugsschichten erhältlich sind. So wird es als wünschenswert herausgestellt, hier ein Verfahren mit hoher Geschwindigkeit zur Anwendung zu bringen. Der Gedanke der "hohen Geschwindigkeit" wird in der DE 101 69 052 T1 auch behandelt. Um allerdings die Nachteile des Standes der Technik zu beheben, ist ein kompliziertes Vorgehen erforderlich. So werden insgesamt mindestens drei Flüssigkeitsfilme on-line gleichzeitig aufgebracht, wobei

dem mittleren Flüssigkeitsfilm eine besondere Bedeutung zukommt. Der mittlere Beschichtungsfilm dient dazu, die beiden weiteren außen liegenden Beschichtungsfilme zu isolieren, was durch eine Viskositätssteigerung der beiden äusseren Flüssigfilme erreicht wird. Was unter "hoher Geschwindigkeit" eines Curtain-Verfahrens verstanden werden soll, ergibt sich auch aus der DE 101 96 052 T1. Es ist danach unzweifelhaft, dass stets eine Geschwindigkeit von maximal 200 m/min anwendbar ist. Es wird also ein komplexes und aufwendiges Verfahren beschrieben, das maximal eine Betriebsgeschwindigkeit bei dem angewandten Curtain-Coating-Verfahren von 200 m/min zulässt. Diese komplexe Verfahrensweise zur Ausbildung der besagten Schichten ist störanfällig und im Hinblick auf die Geschwindigkeit von 200 m/min unwirtschaftlich.

Es ist wünschenswert, wenn einerseits die komplizierte Auftragsart nach dem bekannten Verfahren vermieden wird und andererseits mit einer deutlich höheren Betriebsgeschwindigkeit produziert werden könnte, um in technisch einfacher und betriebswirtschaftlich günstiger Weise ein Verfahrenserzeugnis zufriedenstellender Qualität herzustellen.

Entgegen den richtungsweisenden Angaben des Standes der Technik nach der DE 101 96 052 T1, nämlich komplexe Ausbildung der angesprochenen Schichten und Einhaltung einer Betriebsgeschwindigkeit des angewandten Curtain-Coating-Verfahrens von maximal 200 m/min, hat die vorliegende Erfindung eine besonders elegante Lösung gefunden, wobei die Betriebsgeschwindigkeit des Curtain-Coating-Verfahrens deutlich mehr als verdoppelt werden kann, sogar um das Sieben- und Mehrfache betragen kann.

Erfindungsgemäß wird die angesprochene Aufgabe demzufolge dadurch gelöst, dass eine calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension eines Feststoffgehaltes von etwa 25 bis 75 Gew.-% mittels des Curtain-Coating-Verfahrens bei einer Betriebsgeschwindigkeit von mindestens etwa 500 m/min aufgetragen und getrocknet wird.

Der sich erfindungsgemäß einstellende technische und wirtschaftliche Erfolg, auf den nachfolgend noch näher eingegangen wird, ist deswegen besonders überraschend, weil man von dem calcinierten Kaolin weiß, dass dieses bei hohen Trägersubstrat-Geschwindigkeiten rheologische Probleme macht. Diese treten insbesondere bei den vorstehend beschriebenen Verfahren auf, bei denen die Auftragssuspension zunächst im Überschuss aufgebracht und anschließend auf das gewünschte Maß mechanisch reduziert wird. So wird beispielsweise die Aufstrichsmasse dilatant, ist demzufolge nicht wünschenswert zu streichen. Es treten Streichfehler, Aussetzer, Nebel beim Beschichten der Streichmasse, Trockenlaufen der Abstreichvorrichtung und dergleichen auf. Es war unter keinem Gesichtspunkt zu erwarten, dass hier unter Einsatz dieses besonderen calcinierten Kaolins als Hauptbestandteil der Pigmentzwischenschicht mit ungewöhnlich hoher Betriebsgeschwindigkeit beim Streichen mit dem Curtain-Coating-Verfahrens die gestellte Aufgabe so umfänglich und in überraschender Weise gelöst wird.

Die Erfinder des beanspruchten Verfahrens haben versucht, anhand vielfältiger, in der vorliegenden Technologie üblicher Pigmente, ein vorteilhaftes Produkt einfach und wirtschaftlich herzustellen. Es hat sich dabei also überraschender Weise gezeigt, dass das calcinierte Kaolin von besonderem Vorteil ist. So liefern beispielsweise die Pigmente Calciumcarbonat, Aluminiumoxide, Magnesiumcarbonat und dergleichen nicht die wünschenswerten Effekte, insbesondere keine ausreichende Farbintensität der auf der Zwischenschicht aufgetragenen Thermoschicht aufgrund eines schlechten Wärmeisulationsverhaltens dieser Pigmente beim Thermodruck. Das calcinierte Kaolin, das erfindungsgemäß herangezogen ist, erweist sich deswegen von besonderem Wert, weil dieses durch die Calcinierung eine vorteilhafte Blattstruktur aufweist, die günstige Mikro-Lufteinschlüsse zulässt, was zu einem verbesserten Wärmeisulationsverhalten beim Thermodruck führt. Die Wärmestrahlen werden gestaut und reflektiert, so dass die Wärmeenergie weitestgehend den Farbbildungsreaktionen in der Thermoreaktionsschicht zur Verfügung steht. Im Allgemeinen werden dann günstige Ergebnisse erzielt, wenn die mittlere Korngröße d_{50} etwa 1,0 bis 3,0 μm beträgt (gemessen nach dem Laser-Beugungsmessverfahren).

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es zweckmäßig, dass die das calcinierte Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension einen Feststoffgehalt von etwa 25 bis 75 Gew.-% aufweist, wobei ein Feststoffgehalt von
5 etwa 35 bis 60 Gew.-% bevorzugt ist. Wird der obere Wert überschritten, dann stellt sich eine zu hohe Viskosität der Auftragssuspension ein, die eine vorteilhafte Verfahrensführung beeinträchtigt oder unmöglich macht. Ein Unterschreiten des Wertes von etwa 25 Gew.-% führt nicht zu der wünschenswerten Produktivität. Die das calcinierte Kaolin enthaltende Auftragssuspension wird insbesondere
10 noch auf folgende vorteilhafte Rahmenbedingungen eingestellt: So sollte sie eine Viskosität von etwa 150 bis 1500 mPas (Brookfield, 100 U/min, 25 °C), insbesondere von etwa 250 bis 900 mPas, aufweisen, insbesondere auch im Hinblick auf die oben getroffenen Feststellungen zu den Rahmenbedingungen des Feststoffgehaltes der Auftragssuspension. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn die Ober-
15 flächenspannung der Auftragssuspension zwischen etwa 23 und 60 mN/m, insbesondere zwischen etwa 27 und 40 mN/m (statische Ringmethode nach Du Noüy) eingestellt wird. Darüberhinaus ist es in Einzelfällen vorteilhaft, wenn der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftragssuspension übliche Additive in Form von Verarbeitungshilfsmitteln einverleibt werden, insbesondere in Form von
20 oberflächenaktiven Substanzen, von Retentionshilfsmitteln und/oder von Rheologiehilfsmitteln. Dabei wird im Allgemeinen und vorzugsweise unter den oberflächenaktiven Substanzen den Alkali-C₂-C₁₂-Dialkyl-sulfosuccinaten sowie unter den Retentionsmitteln den Carboxymethylcellulosen und den Polyacrylamiden unter den Rheologiehilfsmitteln den höhermolekularen, wasserlöslichen Stärkederivaten,
25 Carboxymethylcellulosen, Natriumalginaten, Polyvinylalkoholen und Poly(meth)acrylaten der Vorzug gegeben.

Bezüglich der Teilchengröße des calcinierten Kaolins unterliegt die Erfindung keiner wesentlichen Einschränkung. Es entspricht der Regel und ist zweckmäßig,
30 dass die Teilchengröße zwischen etwa 0,1 und 10 µm, insbesondere zwischen etwa 0,1 und 2 µm liegt. Wird der Wert von 10 µm überschritten, dann führt dies im Allgemeinen zu einer mangelnden Glätte bzw. zu einer unerwünscht rauen Oberfläche. Darüber hinaus ist die Auflösung bei der Bildwiedergabe beeinträch-

tigt. Wird der Wert von etwa $0,1 \mu\text{m}$ unterschritten, dann stellt sich eine Beeinträchtigung der Bildwiedergabe, insbesondere der Farbintensität, ein.

5 Auch bei der Wahl des jeweiligen Trägersubstrats unterliegt die Erfindung keiner wesentlichen Beschränkung. Grundsätzlich können dabei die üblichen Trägersubstrate herangezogen werden. Dabei kann es sich beispielsweise um einen üblichen Papierträger, auf Zellulosefaserbasis, aber auch um einen synthetischen Papierträger handeln, dessen Fasern ganz oder teilweise aus Kunststofffasern besteht. Grundsätzlich kann es sich auch um eine Kunststofffolie handeln. Das Flächengewicht des Trägers unterliegt keiner wesentlichen Einschränkung. Es ist bei
10 der Wahl üblicher Papierträger von Vorteil, dass deren Flächengewicht zwischen etwa 40 und 120 g/m^2 liegt. Bevorzugt ist ein Langfaseranteil bis zu etwa $40 \text{ Gew.}\%$, insbesondere zwischen etwa 5 und $40 \text{ Gew.}\%$, und ein Kurzfaseranteil zwischen etwa 60 und $95 \text{ Gew.}\%$, insbesondere zwischen etwa 60 und $80 \text{ Gew.}\%$.
15 Der Langfaseranteil führt zu einer Begünstigung der Festigkeit des Trägerpapiers.

Die zur Ausbildung der Pigmentzwischenschicht herangezogene und die calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension enthält notwendigerweise ein
20 Bindemittel. Bevorzugt ist es, wenn das Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylzellulosen, Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Natriumpolyacrylaten, Acrylamid-(Meth)acrylat-Copolymeren, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymeren, Alkalisalzen von Styrol-maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder Alkalisalzen von Ethylen-maleinsäureanhydrid-Copolymeren. Derartige Materialien führen zu einer Beschichtung, die wasserlöslich ist. Andererseits gibt es neben derartigen Materialien auch solche, die bei Ausbildung der Zwischenschichten zu einer wasserunlöslichen Struktur führen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Latices wie Polyacrylatester, Poly-Styrol-Acrylatester-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-Butadien-Copolymere,
25 und dergleichen. Das Bindemittel dient in allen Fällen dazu, die angesprochene Zwischenschicht günstig mit dem Trägersubstrat zu verbinden, aber auch eine optimale Bindung zu der nachfolgenden Schicht sicherzustellen. Es liegt im fach-
30

männischen Erwägen, hier im Einzelfall ein besonders geeignetes Bindemittel oder ein Bindemittelgemisch auszuwählen.

Das Auftragsgewicht der das calcinierte Kaolin enthaltenden Auftragssuspension ist nicht kritisch beschränkt. Es ist von Vorteil, wenn ein Höchstwert von etwa 40 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, nicht überschritten wird. Wird der Wert von etwa 30 g/m² überschritten, dann ist das wirtschaftlich ungünstig, da keine relevante Verbesserung der angestrebten Effekte eintritt. Es ist besonders bevorzugt, wenn der Maximalwert bei etwa 25 g/m² liegt. Das optimierte Auftragsgewicht liegt zwischen etwa 2 und 15 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, insbesondere zwischen etwa 4 und 8 g/m².

Es hat sich in verschiedenen Fällen gezeigt, dass, wenn dem calcinierten Kaolin in der wässrigen Auftragssuspension zur Ausbildung der Pigmentzwischenschicht vorzugsweise sogenannte "Verschnittpigmente" beigemischt werden, dies z.B. zur Kostenoptimierung, um bestimmte rheologische Eigenschaften günstig zu beeinflussen, wie beispielsweise das Fließverhalten der Auftragssuspension. Hierbei kann es sich beispielsweise handeln um anorganische wie auch organische Pigmente. Unter den anorganischen Pigmenten sind natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Clays, Diathomeenerden, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Magnesiumsilikate, Magnesiumcarbonate und dergleichen bevorzugt. Unter den organischen Pigmenten haben sich insbesondere solche als vorteilhaft erwiesen, die Hohlkugeln darstellen. Die Wand dieser Hohlkugeln besteht vorzugsweise aus den Styrol-Acrylat-Copolymeren. Auch solche organischen Pigmente können in Frage kommen, die derartige Hohlräume nicht aufweisen, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate und dergleichen.

In Einzelfällen ist es vorteilhaft, wenn auf die erste Pigmentzwischenschicht unter Heranziehen einer calcinierten Kaolin enthaltenden Auftragssuspension eine oder mehrere weitere Pigmentzwischenschichten mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet werden, wobei die Reihenfolge der Zwischenschichten je nach verfolgtem Ziel gewechselt werden kann. Dabei kann so vorgegangen werden, dass unmittelbar nach Ausbildung der feuchten ersten Pigmentzwischen-

schicht eine oder mehrere weitere feuchte Pigmentzwischenschichten ausgebildet werden, wonach sich ein Gesamttrocknungsvorgang anschließt. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass die zuerst ausgebildete Zwischenschicht getrocknet und darauf die nächsten Schichten ausgebildet und diese getrocknet werden. Vorzugsweise wird auch hier das Curtain-Coating-Verfahren, das hinsichtlich der Flüssigfilmbildung bzw. des Flüssigfilmaustritts aus dem Curtain-Streichkopf diverse technologische Möglichkeiten anbietet, angewandt. Grundsätzlich ist es möglich, für die Ausbildung dieser weiteren Zwischenschichten auch andere geeignete Verfahren, wenn zweckmäßig, heranzuziehen.

10

Die oben angesprochen Schichten können on-line oder in einem separaten Streichvorgang off-line, dies auch gleichzeitig, hergestellt werden. Entsprechendes gilt für den Trocknungsvorgang. Das Gleiche gilt im Hinblick auf die Ausbildung der für das Thermopapier erforderlichen Thermoreaktionsschicht. So wird vorzugsweise das Curtain-Coating-Verfahren unter den geschilderten Bedingungen zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht herangezogen, wobei eine entsprechende wässrige Auftragssuspension unter Einbindung üblicher Additive herangezogen wird, die entweder den Auftrag als solchen oder die Eigenschaften des Endproduktes begünstigen. Neben den erforderlichen Farbbildnern sowie Farmentwicklern und Bindemitteln enthält diese wässrige Auftragssuspension fakultativ z.B. sensitivierende Schmelzhilfsmittel, weitere übliche Additive, wie insbesondere Gleitmittel, rheologe Hilfsmittel, optische Aufheller und/oder fluoreszierende Substanzen.

20

25 Dabei wird es bevorzugt, dass die Farbbildner in Form von 2-Anilino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-di-n-buthylamino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-,N-p-toluidino-amino)-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-methyl-,N-propyl-amino)-fluoran, und/oder 3.3-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-6-dimethyl-amino-phthalid, die Farmentwickler in Form von Phenolderivaten wie 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 4-Hydroxy-4'-iso-propoxydiphenyl-sulfon, Bis-(3-allyl-4-hydroxy-phenyl)-sulfon, 2.2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-4-methyl-pentan, N-(Benzolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyl-oxyphenyl)-harnstoff, Zinksalze von Derivaten der Salicylsäure, die Bindemittel in Form von wasserlösli-

30

chen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylzellulosen, Carboxymethylzellulosen, Polyvinylalkoholen, Natriumpolyacrylaten, Natriumalginaten, Acrylamid-(Meth)-acrylat-Copolymeren, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymeren, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Alkalisalze von Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder Latices, wie Polyacrylate, Poly(meth)-acrylsäureester, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-butadien-Copolymere, die sensitivierenden Schmelzhilfsmittel in Form von z.B. folgenden Substanzen wie 2-Benzyl-oxy-naphthalin (BON), m-Terphenyl, p-Benzylbiphenyl (PBBP), Oxal-säure-dibenzylester, Oxalsäure-di-(p-methylbenzyl)-ester, 1.2-Bis-(phenoxy-methyl)-benzol, 4-(4-Tolyloxy)-biphenyl, Ethylenglykol-diphenylether, Ethylen-glykol-m-tolyloxy, 1.2-Bis-(3.4-dimethyl-phenyl)-ethan, die Gleitmittel in Form von Fettsäureamiden wie z. B. Stearinsäureamid, Fettsäurealkanolamiden wie z. B. Stearinsäure-methylolamid, Ethylen-bis-alkanoylamiden wie z. B. Ethylen-bis-stearoylamid, synthetische Wachse wie z. B. Paraffinwachse verschiedener Schmelzpunkte, Esterwachse unterschiedlicher Molekulargewichte, Ethylenwache, Propylenwachse unterschiedlicher Härten oder auch natürliche Wachse wie z. B. Carnaubawachs und/oder Fettsäure-Metallseifen wie z. B. Zinkstearat, Calciumstearat oder auch Behenatsalze, die Rheologiehilfsmittel in Form von wassere-löslichen Hydrokolloiden wie z.B. Stärken, Stärkederivate, Natriumalginate, Polyvinylalkohole, Carboxymethylzellulose, Poly(meth)acrylate, die optischen Aufheller in Form von Weißtönern z. B. aus den Substanzgruppen, Diaminostilben-disulfonsäure, Distyryl-biphenyle, Benzoxazolderivate, die fluoreszierenden Substanzen in Form von Tageslichtleuchtpigmenten unterschiedlicher Farbtöne oder fluoreszierenden Fasern, die Alterungsschutzmittel in Form von sterisch gehinder-ten Phenolen wie z. B. 1.1.3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexyl-phenyl)-bu-tan, 1.1.3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1.1-Bis-(2-me-thyl-4-hydroxy-5-tert.-butyl-phenyl)-butan, 1.1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohex-an vorliegen.

Auch die Berücksichtigung der optimalen Fallhöhe zur erfolgreichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens führt zu dessen Begünstigung. So wird es bevorzugt, dass die Fallhöhe der Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermore-

aktionsschicht bei Durchführung des Curtain-Coating-Verfahrens auf etwa 5 bis 35 cm, insbesondere auf etwa 8 bis 20 cm, eingestellt wird. Die wässrige Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht hat vorzugsweise eine Oberflächenspannung zwischen etwa 25 bis 60 mN/m, insbesondere auf etwa 30 bis 40 mN/m (statistische Ringmethode nach Du Noüy).

Nachdem die getrocknete Thermoreaktionsschicht vorliegt, ist es zweckmäßig, sie anhand üblicher Glättmaßnahmen zu glätten. Dabei ist es zweckmäßig, wenn die Bekk-Glätte, gemessen nach DIN 53101, auf etwa 100 bis 1200 sec, insbesondere auf etwa 300 bis 700 s, eingestellt wird. Neben den oben angesprochenen Bestandteilen bzw. wesentlichen Bestandteilen, die die Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht enthält, kann diese noch weitere Pigmente, insbesondere Extenderpigmente, enthalten. Diese dienen zur Optimierung der Bildwiedergabe sowie zur Adsorbtionsverbesserung der beim Thermodruck entstehenden Schmelze. Des Weiteren werden Eigenschaften wie Beschreibbarkeit, Bedruckbarkeit, Weiße und Glättbarkeit begünstigt

Zu den besonders geeigneten Extenderpigmenten zählen anorganische Pigmente, wie insbesondere Clays, calcinierte Clays, Calciumcarbonate, Natriumaluminosilikate, Aluminiumoxide, Titandioxide, Kieselsäuren, Diathomeenerden, Magnesiumsilikate, sowohl synthetischer als auch natürlicher Herkunft. Diese haben vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,1 bis 10 μm , insbesondere von etwa 0,1 bis 2 μm . Ein Überschreiten des Wertes von 10 μm kann zu einer unerwünschten Steigerung der Rauigkeit führen, während ein Unterschreiten des Wertes von 0,1 μm die Farbintensität bei der Bildwiedergabe beeinträchtigt.

Vom Prinzip her ist mit der Ausbildung der angesprochenen Thermoreaktionsschicht ein funktionsfähiges Thermopapier vorhanden. Allerdings erfordern es regelmäßig praktische Zwecke, dass weitere Schichten on-line oder off-line als Schutzschicht und/oder als eine die Bedruckbarkeit begünstigende Schicht ausgebildet werden.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist besonders vorteilhaft, weil bei Anwendung des Curtain-Coating-Verfahrens das Herstellungsverfahren mit einer vergleichsweise hohen Geschwindigkeit von 500 m/min zu vorteilhaften betriebswirtschaftlichen und technischen Ergebnissen führt. Die Betriebswirtschaftlichkeit wird da-
5 durch weitergehend verbessert, dass es überraschender Weise auch mit einer Geschwindigkeit von mehr als 750 m/min und insbesondere mit einer Geschwindigkeit von mindestens etwa 1000 m/min laufen kann. Mit besonderer Überraschung haben die Erfinder festgestellt, dass selbst eine Geschwindigkeit von mehr als 1500 m/min zu einem unbeeinträchtigt vorteilhaften Verfahrenserzeugnis führt, ohne dass irgendwelche Nachteile bei der Betriebsdurchführung feststellbar
10 wären. Die angestrebten Ergebnisse werden insbesondere erreicht, wenn die lichte Austrittsspaltbreite des Vorhangstreichkopfs beim Curtain-Coating-Verfahren auf etwa 0,1 bis 1 mm, insbesondere auf etwa 0,2 bis 0,6 mm, und/oder die Düsendurchsätze für die jeweilige Auftragssuspension auf etwa 0,3 bis 15,1 cm³/(cm
15 Arbeitsbreite x s), insbesondere auf etwa 0,5 bis 5,0 cm³/(cm x s), eingestellt werden, wobei der Vorhangstreichkopf mit einem Einfach- oder Mehrfachspalt betrieben werden kann.

Die Vorteile, die mit der vorliegenden Erfindung verbunden sind, lassen sich im Wesentlichen wie folgt zusammenfassen: Das Verfahren ist betriebswirtschaftlich von hohem Nutzen. Dies ist insbesondere auf die Möglichkeit der extrem hohen Verfahrensführung bis zu mehr als 1500 m/min möglich, ohne dass irgendwelche relevanten Beeinträchtigungen der anzustrebenden Eigenschaften des Verfahrenserzeugnisses auftreten. Darüber hinaus ist es erstmalig möglich, das beson-
25 ders vorteilhafte calcinierte Kaolin in einer Zwischenschicht eines Thermopapiers bei hoher Betriebsgeschwindigkeit des Herstellungsverfahrens einzusetzen. Dies war nach bekannten Verfahren wegen rheologischer Probleme nicht möglich. Darüber hinaus kann das gesamte Verbundsystem unter Nutzung des mit Hochgeschwindigkeit betriebenen Verfahrens ausgebildet werden. Dies kann on-line wie
30 auch off-line erfolgen, was eine gewisse Flexibilität bei der Verfahrensführung bedeutet. Es ist insbesondere überraschend, dass die Eigenschaften des Verfahrenserzeugnisses in hohem Maße zufriedenstellen. Dies gilt insbesondere für die

Bildwiedergabe sowie die Bedruckbarkeit des Papiers als auch für die Wirtschaftlichkeit des Papierherstellungsprozesses.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von nicht beschränkenden Beispielen im
5 Detail dargestellt werden:

Beispiele

- 10 Der Auftrag einer Auftragssuspension zur Ausbildung der Pigmentzwischenschicht eines Thermopapiers erfolgte mittels des Curtain-Coating-Verfahrens. Die lichte Austrittsspaltweite des Vorhangstreichkopfes betrug 0,3 mm (einfacher Streichkopf). Der Vorhangstreichkopf wurde mit einem Düsendurchsatz für die Auftrags-
- 15 wässrigen Auftragssuspension von etwa $0,35 \text{ cm}^3/\text{cm}$ Arbeitsbreite \times s) betrieben. Die Viskosität der wässrigen Auftragssuspension betrug 500 mPas (nach Brookfield, 100 U/min, 25 °C) eingestellt (in nicht entlüftetem Zustand). Die Oberflächenspannung der Auftragssuspension betrug 37 mN/m (statistische Ringmethode). Das Streichwerk war in-line angeordnet. Der Auftrag der wässrigen Auftragssuspension erfolgte auf eine Papierbahn eines Flächengewichtes von 43 g/m^2 . Die Fallhöhe der Auf-
- 20 tragssuspension wurde auf 13 cm eingestellt. Das Curtain-Coating-Verfahren wurde bei einer Geschwindigkeit von 1200 m/min betrieben. Des Weiteren wurde die wässrige Auftragssuspension bzw. die Fadenlänge im Ford-Becher (Düse 4) auf einen Bereich von 92 cm eingestellt.
- 25 Nach dem Auftrag der wässrigen Auftragssuspension erfolgte in üblicher Weise der Trocknungsvorgang des beschichteten Papierträgers.

Anhand der vorstehend gemachten Angaben wurde ein Thermopapier hergestellt, wobei die folgenden Rezepturen von wässrigen Auftragssuspensionen zur Ausbildung eines Verbundgebildes mit einer Pigmentzwischenschicht auf einem Träger-

30 substrat herangezogen wurden, wobei anschließend in üblicher Weise die weiteren Schichten, insbesondere die Thermoreaktionsschicht, ausgebildet wurden.

Hierauf soll, da dadurch nicht der Kern der Erfindung berührt wird, nicht weiter eingegangen werden.

5 Rezeptur 1:

Eine calciniertes Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension, wurde anhand der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise herangezogen, um ein Verbundgebilde aus Papierträger und Pigmentzwischenschicht herzustellen.

10 Hinweis: Alle obigen Angaben beziehen sich auf otro. Gew.-% (ofentrocken).

Rezeptur	Nassmasse 100% Kg	OTRO kg
Wasser	27,8	--
Dow Latex (48,5%)* ¹	21,0	10,18
Hubertex (100%)* ²	34,4	34,40
Na-carboxymethylcellulose (0,7 %)* ³	16,0	0,11
Blankophor P01 (26,4%)* ⁴	0,5	0,13
Succinat (0,05%)* ⁵	0,3	0,0015
Auftragsmasse	100,0	44,8215

Anmerkungen:

Diese Verbindungen bedeuten folgendes:

- 15 *¹ Bindemittel vom Typ Styrol-butadien-Latex
- *² Calciniertes Kaolin
- *³ Carboxymethylcellulose, Rheologiehilfsmittel, 0,7 %ige wässrige Lösung, Brookfield-Viskosität (1 %): 3000 – 6000 mPas bei 25 °C, Sp. 4/ 30 U/min
- *⁴ Optischer Aufheller, Weißmittel
- 20 *⁵ Oberflächenaktives Mittel

Die oben wiedergegebene Auftragsmasse ergibt einen Trockengehalt von ca. 44,8 Gew.-%. Weitere Angaben: pH-Wert 7,4 bis 7,8; Viskosität (nach Brookfield 100

U/min, Spindel 3, 20 °C) 400 mPas, Oberflächenspannung (bei 20 °C) 36 mN/m, Fadenlänge (im Ford-Becher mit Düse 4) 100 cm. Der Auftrag erfolgte mit 6,9 g/m² (otro) auf dem Papierträger.

5

Rezeptur 2:

Die Zusammensetzung entsprach der Rezeptur 1. mit der Ausnahme, dass als calcinierter Clay Ansilex 93 anstelle von Hubertex eingesetzt wurde.

10

Die Auftragsmasse gemäß Rezeptur 2 ergab folgende Kennzahlen:

Trockengehalt von ca. 43,1 Gew.-%,

pH-Wert 6,9 -7,4;

Viskosität (nach Brookfield 100 U/min, Spindel 3, 20 °C) 450 mPas,

15 Oberflächenspannung (bei 20 °C) 36 mN/m,

Fadenlänge (im Ford-Becher mit Düse 4) 100 cm.

Der Auftrag erfolgte mit 7,0 g/m² (otro) auf dem Papierträger.

20

Rezeptur 3:

Die Zusammensetzung der Rezeptur 3 entsprach der Rezeptur 2 mit der Ausnahme, daß das Ansilex 93-Pigment zu 20 Prozent durch ein organisches Hohlkugelpigment Ropaque ersetzt wurde.

25

Die Auftragsmasse gemäß Rezeptur 3 ergab folgende Kennzahlen:

Trockengehalt von ca. 35,5 Gew.-%,

pH-Wert 6,9 – 7,4 ;

30 Viskosität (nach Brookfield 100 U/min, Spindel 3, 20 °C) 300 mPas,

Oberflächenspannung (bei 20 °C) 34 mN/m,

Fadenlänge (im Ford-Becher mit Düse 4) 100 cm.

Der Auftrag erfolgte mit $6,3 \text{ g/m}^2$ (otro) auf dem Papierträger.

Papierfabrik August Koehler AG
u.Z.: Pat 434/66-04

München, den 04.03.2004
Dr.H/anm/kd

5

Patentansprüche

- 10 **1.** Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers mit einem Trägersubstrat,
einer Pigmentzwischenschicht, einer Thermoreaktionsschicht und gegeben-
15 enfalls einer oder mehreren weiteren Zwischenschichten und/oder Ober-
schichten, wobei die Pigmentzwischenschicht mit einer Pigmente, Binde-
mittel und gegebenenfalls weitere Auftragsadditive enthaltenden wässri-
gen Auftragssuspension mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebil-
det wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine calciniertes Kaolin enthal-
tende wässrige Auftragssuspension eines Feststoffgehaltes von etwa 25
20 bis 75 Gew.-% mittels des Curtain-Coating-Verfahrens bei einer Betriebs-
geschwindigkeit von mindestens etwa 500 m/min aufgetragen und ge-
trocknet wird.
- 2.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff-
gehalt der Auftragssuspension zwischen etwa 35 und 60 Gew.-% liegt.
- 25 **3.** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
Fallhöhe der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftragssus-
pension bei der Durchführung des Curtain-Coating-Verfahrens auf etwa 5
bis 35 cm, insbesondere auf etwa 8 bis 20 cm, eingestellt wird.
- 30 **4.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
dass die das calcinierte Kaolin enthaltende Auftragssuspension auf eine
Viskosität von etwa 150 bis 1500 mPas (Brookfield, 100 U/min, 25 °C),
insbesondere von etwa 250 bis 900 mPas, eingestellt wird.
- 35 **5.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberflächenspannung der das calcinierte Kaolin enthaltenden

Auftragssuspension auf etwa 23 bis 60 mN/m, insbesondere auf etwa 27 bis 40 mN/m (statische Ringmethode nach Du Noüy), eingestellt wird.

5 **6.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägersubstrat ein übliches Trägerpapier, eines synthetisches Trägerpapier und/oder eine Kunststofffolie herangezogen wird, wobei der Papierträger insbesondere ein Flächengewicht von etwa 40 bis 120 g/m² aufweist.

10 **7.** Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Papierträger zur Dimensionsstabilisierung neben natürlichen Zellstoff-Fasern synthetische Fasern enthält, wobei der Langfaseranteil bis zu etwa 40 Gew.-%, insbesondere etwa 5 bis 40 Gew.-%, und der Kurzfaseranteil etwa 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere von etwa 60 bis 80 Gew.-%, ausmacht.

15 **8.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der das calcinierte Kaolin enthaltenden Auftragssuspension übliche Additive in Form von Verarbeitungshilfsmitteln, insbesondere in Form von oberflächenaktiven Substanzen, Retentionshilfsmitteln und/oder Rheologiehilfsmitteln einverleibt werden.

20 **9.** Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenaktiven Substanzen in Form von C₂-C₁₂-Dialkylsulfosuccinat-Alkalisalzen oder Siloxanen, die Retentionshilfsmittel in Form von Carboxymethylzellulosen oder Polyacrylamiden und/oder die Rheologiehilfsmittel in Form von höhermolekularen, wasserlöslichen Stärkederivaten Carboxymethylcellulosen, Natriumalginaten, Polyvinylalkoholen oder Poly(meth)acrylaten eingesetzt werden.

25 **10.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das calcinierte Kaolin der wässrigen Auftrags-suspension eine Teilchengröße von etwa 0,1 bis 10 µm, insbesondere von etwa 0,1 bis 2 µm aufweist.

- 5
11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die das calcinierte Kaolin enthaltende wässrige Auftragssuspension ein Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylzellulosen, Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Natriumpolyacrylaten, Acrylamid-(meth)acrylat-Copolymeren, Acrylamid-acrylat-methacrylat-Terpolymeren, Alkalisalze von Styrol-maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Alkalisalze von Ethylen-maleinsäureanhydrid-Copolymeren und/oder Latices wie Polyacralate, Styrol-butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-butadien-Copolymere enthält.
- 10
12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragsgewicht der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftragssuspension auf bis zu etwa 30 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, insbesondere auf bis zu etwa 25 g/m² eingestellt wird.
- 15
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragsgewicht der das calcinierte Kaolin enthaltenden wässrigen Auftragssuspension auf etwa 2 bis 20 g/m², bezogen auf Trockensubstanz, insbesondere auf etwa 4 bis 8 g/m², eingestellt wird.
- 20
14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Pigmentzwischenschicht, gegebenenfalls nach dem Trocknen, eine oder mehrere weitere Pigmentzwischenschichten mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet werden.
- 25
15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Pigmentzwischenschicht bzw. Pigmentzwischenschichten gleichzeitig on-line oder in einem separaten Streichvorgang off-line eine Thermoreaktionsschicht mittels des Curtain-Coating-Verfahrens oder mittels eines Walzenauftragsverfahren oder mit-
- 30

tels eines Rollrakelverfahrens oder mittels eines Luftbürstenverfahrens ausgebildet wird.

5 **16.** Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht herangezogenen wässrigen Auftragsuspension Farbentwickler, Farbbildner, sensitivierende Schmelzhilfsmittel, Alterungsschutzmittel, Bindemittel und übliche Additive wie insbesondere Gleitmittel, Rheologiehilfsmittel, optische Aufheller, und/oder fluoreszierende Substanzen einverleibt werden.

10

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass die Fallhöhe der wässrigen Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht bei Durchführung des Curtain-Coating-Verfahrens auf etwa 5 bis 35 cm, insbesondere auf etwa 8 bis 20 cm, eingestellt wird.

15

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht auf eine Viskosität von etwa 150 bis 1500 mPas (Brookfield, 110 U/min, 25 °C), insbesondere von etwa 250 bis 900 mPas, eingestellt wird.

20

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenspannung der Auftragssuspension zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht auf etwa 23 bis 60 mN/m, insbesondere auf etwa 30 bis 40 mN/m (statische Ringmethode nach Du Noüy), eingestellt wird.

25

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die getrocknete Thermoreaktionsschicht anhand einer üblichen Glättmaßnahme auf eine Bekk-Glätte, gemessen nach DIN 53101, von etwa 100 bis 1200 s, insbesondere von etwa 300 bis 700 s, eingestellt wird.

30

- 5 **21.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Ausbildung der Thermoreaktionsschicht herangezogene wässrige Auftragssuspension zusätzlich weitere Pigmente enthält.
- 10 **22.** Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente anorganische Extenderpigmente, insbesondere Clays, Magnesiumcarbonate, Natriumaluminosilikate, Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Kieselsäuren, Diathomeenerden, Magnesiumsilikate, Titandioxide, Calciumcarbonate sowohl synthetischer als auch natürlicher Herkunft, darstellen.
- 15 **23.** Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Extenderpigmente eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,1 bis 10 µm, insbesondere von etwa 0,1 bis 2 µm, aufweisen.
- 20 **24.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Thermoreaktionsschicht weitere Schichten on-line oder off-line als Schutzschicht und/oder als die Bedruckbarkeit begünstigende Schicht ausgebildet werden.
- 25 **25.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Curtain-Coating-Verfahren mit einer Geschwindigkeit von mehr als 750 m/min betrieben wird.
- 30 **26.** Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Curtain-Verfahren mit einer Geschwindigkeit von mindestens etwa 1000 m/min, insbesondere von mindestens etwa 1500 m/min, betrieben wird.
- 30 **27.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die lichte Austrittsspaltbreite des Vorhangstreichkopfs beim Curtain-Coating-Verfahren auf etwa 0,1 bis 1 mm, insbesondere auf etwa 0,2 bis 0,6 mm, und/oder die Düsendurchsätze für

die jeweilige Auftragssuspension auf etwa 0,3 bis 15,1 cm³/(cm Arbeitsbreite x s), insbesondere auf etwa 0,5 bis 5,0 cm³/(cm x s), eingestellt werden, wobei der Vorhangstreichkopf auf einen Einfach- oder Mehrfachspalt einstellbar ist.

5

* * *

Papierfabrik August Koehler AG
u.Z.: Pat 434/66-04

München, den 04.03.2004
Dr.H/anm/kd

5

Zusammenfassung

10 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines Thermopapiers mit einem
Trägersubstrat, einer Pigmentzwischenschicht, einer Thermoreaktionsschicht und
gegebenenfalls einer oder mehreren weiteren Zwischenschichten und/oder Ober-
15 schichten, wobei die Pigmentzwischenschicht mit einer Pigment, Bindemittel und
gegebenenfalls weitere Auftragsadditive enthaltenden wässrigen Auftragssuspen-
sion mittels des Curtain-Coating-Verfahrens ausgebildet wird. Dieses Verfahren
ist dadurch gekennzeichnet, dass eine calciniertes Kaolin enthaltende wässrige
Auftragssuspension eines Feststoffgehaltes von etwa 25 bis 75 Gew.-% mittels
20 des Curtain-Coating-Verfahrens bei einer Betriebsgeschwindigkeit von mindestens
etwa 500 m/min aufgetragen und getrocknet wird. Dieses Verfahren ist technisch
einfach und wirtschaftlich zu führen. Insbesondere ermöglicht es die Anwendung
des Curtain-Coating-Verfahrens mit hoher Betriebsgeschwindigkeit von mehr als
750 m/min und insbesondere mehr als 1500 m/min.

* * *